

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097895 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/06, 県龍野市揖保町揖保中 2 5 1-1 昭和高分子株式会社内 Hyogo (JP).
C08G 63/547, C08F 283/01, C08K 7/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004107 (74) 代理人: 曾我 道照, 外(SOGA, Michiteru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 国際ビルディング 8 階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 9 日 (09.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: PCT/JP2004/004586
2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和高分子株式会社 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 2 0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山根 邦夫 (YAMANANE, Kunio) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫県龍野市揖保町揖保中 2 5 1-1 昭和高分子株式会社内 Hyogo (JP). 萩原 伸人 (HAGIWARA, Nobuhito) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫県龍野市揖保町揖保中 2 5 1-1 昭和高分子株式会社内 Hyogo (JP). 板見 正太郎 (ITAMI, Shotaro) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫県龍野市揖保町揖保中 2 5 1-1 昭和高分子株式会社内 Hyogo (JP). 金岡 秀和 (KANEOKA, Hidekazu) [JP/JP]; 〒6794155 兵庫
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LOW-SPECIFIC-GRAVITY UNSATURATED POLYESTER RESIN COMPOSITION FOR LAMP REFLECTOR AND MOLDING THEREOF

(54) 発明の名称: ランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物及びその成形物

(57) Abstract: A low-specific-gravity unsaturated polyester resin composition for lamp reflector that exhibits low specific gravity of molding, being free from variation and excels in molding properties, such as surface smoothness, thermal stability, mechanical strength, rigidity, dimensional precision and moldability; and a molding thereof. There is provided a low-specific-gravity unsaturated polyester resin composition for lamp reflector, comprising an unsaturated polyester resin and a crosslinking agent and further, per 100 parts by mass thereof, 40 to 210 parts by mass of inorganic filler, such as calcium carbonate, of 0.5 to 15 μ m average particle diameter and 30 to 160 parts by mass of hollow filler, such as glass balloon, of 2100×10^4 N/m² or greater pressure withstanding strength and 0.3 to 0.7 true specific gravity, the loading mass ratio of inorganic filler : hollow filler being in the range of 2:8 to 8:2.

(57) 要約: 成形物比重が小さく且つバラツキがなく、表面平滑性、耐熱性、機械的強度、剛性、寸法精度、成形性等の成形物物性に優れたランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物及び成形物を得る。不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤 100 質量部に対して、平均粒子径 0.5 ~ 15 μ m の範囲の炭酸カルシウムなどの無機充填材 40 ~ 210 質量部と、耐圧強度 2100×10^4 N/m² 以上であり且つ真比重 0.3 ~ 0.7 の範囲にあるガラスバルーンなどの中空フィラー 30 ~ 160 質量部とを、無機充填材 : 中空フィラー = 2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲の添加質量比率で含む。

WO 2005/097895 A1

明 細 書

ランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物及びその成形物

技術分野

- [0001] 本発明は、ランプリフレクター用不飽和ポリエステル樹脂組成物及びその成形物に関し、特に自動車用ヘッドランプに代表されるランプリフレクター用不飽和ポリエステル樹脂組成物及びその成形物に関する。

背景技術

- [0002] 従来、不飽和ポリエステル樹脂成形材料(バルクモールディングコンパウンド:BM C)は、その優れた機械的強度、剛性、表面平滑性、寸法精度、耐熱性、成形性によりOA機器、事務機器のシャーシ、自動車用ヘッドランプに代表されるランプリフレクター用途などに広く使用されている。
- [0003] しかしながら、従来の不飽和ポリエステル樹脂成形材料は機械的強度、剛性、表面平滑性、寸法精度、耐熱性に優れた成形物を硬化成形により得られる一方で、これらの優れた特性を保つために含まれる無機充填材及び繊維補強材の量によって、成形物比重が高くなるという問題点が見られた。また、熱可塑性樹脂に比べても成形物比重が高くなる事から、これまで利用範囲が制限されてきた。
- これらの問題を解決するために、種々の低比重化が図られており、代表的な低比重化の手法としては、充填材、補強材の低減、さらには水酸化アルミニウム等の比較的比重の小さいフィラーの添加や、ガラスバルーン、シリカバルーンに代表される中空フィラーの添加が挙げられる(例えば、特許文献1参照)。
- [0004] ところが、特にランプリフレクター用に限定した場合、このような比較的比重の小さいフィラーを添加すると、耐熱性が低下し、成形物への塗装、蒸着時にフクレ、クラックが発生し、また経年的に蒸着面のフクレが発生し、変色が大きくなることがある。さらには、光沢度、レベリング等の表面平滑性が著しく低下する、成形物の機械的強度物性が大幅に低下する、射出成形時に巣、くもり、ヒケが発生するなど、成形性が低下するといった多くの問題点が見られた。

[0005] また、一般的な中空フィラーを単純に添加しただけでは、射出成形における計量時、射出時に中空フィラーの破壊がおこり、成形物の部位による比重のバラツキ、個体間での比重のバラツキが生じ、成形物の歪みや変形に繋がる。さらに、この歪みや変形からランプリフレクターの配光の歪みを生じる。また、耐熱性の低下によるフクレ、クラックの発生、表面平滑性の低下、繊維強化材の表面への浮き、成形性の低下といった問題点があり、自動車用ヘッドランプに代表されるランプリフレクター用途へは使用されなかった。

[0006] 特許文献1:特開2001-261954号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、成形物比重が小さく且つバラツキがなく、表面平滑性、耐熱性、機械的強度、剛性、寸法精度、成形性に優れたランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物及びその成形物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記の目的を達成せんがため、鋭意研究を重ねた結果、不飽和ポリエステル樹脂に特定の無機充填材と特定の中空フィラーを特定の割合で添加することにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル組成物は、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計100質量部に対して、少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する無機充填材40〜210質量部と、少なくとも $2100\times 10^4\text{N}/\text{m}^2$ の耐圧強度を有する中空フィラー30〜160質量部とを、無機充填材:中空フィラー=2:8〜8:2の範囲の添加質量比率で含むことを特徴としている。

また、本発明の成形物は、上記ランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物を成形することによって得られることを特徴としている。

その際、 $-0.15\sim+0.05\%$ の成形収縮率、 $1.0\sim2.5\times 10^{-5}/\text{K}$ の線膨張係数、5〜25の180℃熱時のバーコル硬度及び1.00〜1.60の成形物比重を有するものであることが好ましい。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、特定の無機充填剤及び中空フィラーを特定量で含むことによって、成形物の成形物比重が小さく且つバラツキがなく、その上、優れた表面平滑性、耐熱性、機械的強度、剛性、寸法精度、成形性を有するランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物及びその成形物を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施例で用いたテストボックスの平面図である。
[図2]図1のA-A'線の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対して、少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する無機充填材40〜210質量部と少なくとも $2100\times 10^4\text{N/m}^2$ の耐圧強度を有する中空フィラー30〜160質量部とを、無機充填材：中空フィラー＝2：8〜8：2の範囲の添加質量比率で含むものである。
- [0013] 本発明に用いる不飽和ポリエステル樹脂については、その種類は特に限定されるものではない。多価アルコールと不飽和多塩基酸及び／又は飽和多塩基酸とを重縮合させたもので、成形材料として通常使用されているものであれば、適宜なものを用いることができる。また不飽和ポリエステル樹脂の一部としてビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂をブレンドしてもよい。
- [0014] 不飽和ポリエステル樹脂を形成する多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンタンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールA、グリセリン等が示され、耐熱性、機械的強度及び成形性等の観点から、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びビスフェノールA又は水素化ビスフェノールAが好ましい。
- [0015] 不飽和多塩基酸としては、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等が、また飽和多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、コ

ハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等が例示される。中でも、耐熱性、機械的強度及び成形性等の観点から、不飽和多塩基酸が好ましく、特に無水マレイン酸及びフマル酸が好ましい。

[0016] また、耐熱性、機械的強度及び成形性等をより向上させる観点からは、無水マレイン酸およびフマル酸からなる群から選択される少なくとも1つの不飽和多塩基酸100モルに対して、20〜50モルのプロピレングリコールと、25〜65モルのネオペンチルグリコールと、15〜25モルのビスフェノールA又は水素化ビスフェノールAとを、その合計が100モルとなる割合で重縮合させて得られる不飽和ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

[0017] 架橋剤としては、上記の不飽和ポリエステルと重合可能な重合性二重結合を有しているものであれば適宜なものを用いることができる。このようなものとしては、例えばスチレンモノマー、ジアリルフタレートモノマー、ジアリルフタレートプレポリマー、メタクリル酸メチル、トリアリルイソシアヌレート等が例示される。その使用量は、作業性、重合性、成形品の収縮性及び量調整の自由度の観点から、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計100質量部中、25質量部以上、好ましくは35質量部以上であって、70質量部以下、好ましくは65質量部以下である。

[0018] また、塗装性を向上させる観点からは、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計100質量部に対して、前記架橋剤が35〜75質量部、より好ましくは、45〜65質量部で含まれ、且つ前記架橋剤がジアリルフタレートのモノマー又はプレポリマー(A)と、ジアリルフタレートモノマー以外の架橋剤(B)とを、(A):(B)=5:95〜25:75、より好ましくは10:90〜20:80の範囲の質量比率で含むものが好ましい。

[0019] 本発明における無機充填材は、少なくとも0.5 μ m以上の平均粒子径を有するものである。0.5 μ m未満であると、粘度が高くなり、或いは中空フィラーの破壊を引き起こし成形物比重が高くなり、成形可能な樹脂を得ることができない。成形性の観点から、無機充填材の平均粒子径は0.7 μ m以上が好ましく、1.8 μ m以上であることが最も好ましい。一方、この平均粒子径は、成形物の表面平滑性、機械的特性から、好ましくは15 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下である。15 μ mを超えると、成

形物の表面平滑性、機械的強度が著しく低下し、或いは材料の流動性が悪く成形性が悪くなるため、好ましくない。

また、ここで用いられる無機充填剤は、樹脂組成物の表面平滑性の観点から炭酸カルシウムであることが好ましい。

[0020] 無機充填材の配合量は、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対して、40質量部以上、好ましくは50質量部以上であって、210質量部以下、好ましくは160質量部以下である。配合量が40質量部より少ないと成形性が悪くなり、成形物に巣、繊維強化材の浮きなどが発生し、十分な表面平滑性を得る事が出来ず、また、機械的強度が著しく低下する。配合量が210質量部より多いと成形物比重が高くなる。

[0021] このような無機充填材としては、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ワラストナイト、クレー、タルク、マイカ、無水ケイ酸等の粉末状物が必要に応じて用いることができる。

[0022] 本発明における中空フィラーとしては、少なくとも $2100 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ の耐性強度を有するものであれば特に制限はなく、ガラスバルーン、シリカバルーン、アルミナバルーン等を例示することができる。耐圧強度が $2100 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 未満であると、耐熱性及び機械的強度に劣り、製造時や成形時に破壊されて成形物比重が小さくならない。耐圧強度は、 $2800 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 以上であることが好ましい。

この中空フィラーはまた、真比重が0.3〜0.7の範囲のものが好ましい。真比重が0.3未満であると粘度が上昇するため無機充填材の添加量を減らすこととなり、成形性が悪くなり、成形物の表面平滑性、機械的強度が著しく低下するため、好ましくなく、逆に真比重が0.7を超えると比重が小さくならないため、好ましくない。

また中空フィラーは、樹脂組成物の表面平滑性の観点から平均粒子径が $80 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0023] 中空フィラーの配合量としては、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対して、30質量部以上、好ましくは40質量部以上であって、160質量部以下、好ましくは150質量部以下である。160質量部を超えると粘度が上昇するため無機充填材の添加量を減らすこととなり、成形性が悪くなり、成形物の表面平滑性、機械的強

度が著しく低下する。逆に20質量部より少ない場合は成形物比重が高くなる。

[0024] 無機充填材と中空フィラーとは、無機充填材：中空フィラー＝2：8～8：2の範囲の添加質量比率で不飽和ポリエステル樹脂組成物に含まれる。この質量比率を外れ、中空フィラーが多く添加されると機械的強度が著しく低下する。また、繊維強化材の浮きなどが発生し、十分な表面平滑性を得ることができない。無機充填材が多く添加されると成形物比重が高くなる。機械的強度の観点から、上記添加質量比率は、4：6～7.5：2.5であることが好ましい。

[0025] 本発明における不飽和ポリエステル樹脂組成物としては、上記の各成分に加えて、低収縮剤、硬化剤、離型剤、増粘剤、繊維強化材、顔料、減粘剤等を必要に応じて用いることができる。これらの成分を使用する場合には、各成分は、それぞれの目的に応じて通常用いられる配合量で本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物に配合される。

[0026] 低収縮剤としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、飽和ポリエステル、スチレン-ブタジエン系ゴム等の低収縮剤として一般に使用されている熱可塑性ポリマーを一種又は二種以上使用することができる。

[0027] 硬化剤は、過酸化物から適宜なものを用いることができる。例えばｔ-ブチルパーオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、1, 1-ジ-ｔ-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ジ-ｔ-ブチルパーオキサイド等を例示することができる。

離型剤としては、例えばステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、カルナバワックス等を適宜な割合で使用することができる。

[0028] 増粘剤としては酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム等の金属酸化物及びイソシアネート化合物が例示される。増粘剤は必ずしも使用しなくてもよい。

繊維強化材としては繊維長1.5～25mm程度に切断したチョップドストランドガラスを使用することができる。またパルプ繊維、テロン（登録商標）繊維、ビニロン繊維、

カーボン繊維、アラミド繊維、ワラストナイト等の有機無機繊維を使用することができる。

以上のような成分によって構成される本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、通常行われる方法、例えばニーダー等を用いて混練することによって得ることができる。

[0029] 本発明における成形物は、本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物から得られたものである。本成形物は、上述の通り優れた成形物物性を有するので、成形物比重が小さく且つバラツキがなく、その上、優れた機械的強度、剛性、表面平滑性、寸法精度、耐熱性等の成形物物性を示し、ランプリフレクター用として要求される特性を高いレベルで備えたものである。

[0030] 本成形物は、 $-0.15 \sim +0.05\%$ の成形収縮率、 $1.0 \sim 2.5 \times 10^{-5}/K$ の線膨張係数、 $5 \sim 25$ の $180^\circ C$ 熱時のバーコル硬度及び $1.00 \sim 1.60$ の成形物比重を有していることが好ましい。このような成形物では、加熱時及び経年における変形が小さくなる。

[0031] ここで、成形収縮率は、JIS K6911に従って成形温度 $150^\circ C$ 、成形圧力 $10MPa$ 、成形時間3分の条件で測定されたものである。成形物の成形収縮率が -0.15 未満になると成形時に金型からの脱型が困難となってしまう、一方、 $+0.05$ を超えると表面平滑性が悪化してしまうので好ましくない。また、本成形物は、表面平滑性及び成形性の観点から、好ましくは $-0.12 \sim 0.00$ の成形収縮率を有する。

[0032] 線膨張係数は、JIS K6911に従って成形温度 $150^\circ C$ 、成形圧力 $10MPa$ 、成形時間3分の条件で測定されたものである。成形物の線膨張係数が $2.5 \times 10^{-5}/K$ を超えると加熱時に成形品の変形及びクラックが起こってしまうので好ましくない。また、本成形物は、寸法安定性の観点から、好ましくは $1.1 \sim 2.0 \times 10^{-5}/K$ の線膨張係数を有する。

[0033] バーコル硬度は、JIS K6911に従って、成形温度 $150^\circ C$ 、成形圧力 $10MPa$ 、成形時間3分の条件下で、BARBER-COLMAN COMPANY社製バーコル硬度計GYZJ934-1で測定されたものである。成形物のバーコル硬度が5より低いと加熱時に成形品のレベリング低下及び変形が起こってしまい、一方、25を超えると成形品

の後加工が困難となってしまうので好ましくない。また本成形物は、耐熱性の観点から、好ましくは5.5～22、より好ましくは6.0～22のバーコル硬度を有する。

[0034] 成形物比重は、JIS K6911に従って測定された圧縮成形物及び射出成形物の双方の成形物比重の数値によるものである。成形物比重が1.00よりも低いと射出成形性及び機械的強度が低下してしまい、一方、1.6を超えると従来のBMCの比重と差がなくなり、成形品の軽量化ができないので好ましくない。また、成形性、機械的強度及び比重の観点から好ましくは、1.01～1.45である。

[0035] これらの成形物物性は、BMCの配合比率を変化させることによって、容易に調整することができる。

[0036] また本発明による成形物は、5～20のレベリング(平滑性)を有することが好ましい。この範囲のレベリングを示す成形物は、表面平滑性に優れている。

このレベリングは、BYK Gardner社製ウェーブスキャンDO1を使用し、短波長の数値によるものである。成形物のレベリングが20を超えると表面平滑性が悪化してしまうので好ましくない。また、本成形物のレベリングは、好ましくは7～15である。

[0037] 本発明による成形物では、上記の成形収縮率、線膨張係数、バーコル硬度、成形物比重及びレベリングのすべてにおいて上記範囲を満たすものであることが特に好ましい。

[0038] 本発明において成形物は、本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物を通常の方法によって成形することによって容易に得ることができる。このような成形方法には、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などを挙げることができる。

実施例

[0039] 以下、実施例、比較例によって本発明を詳細に説明する。勿論、この発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0040] 実施例1～29は、第1～4表に示す配合組成でそれぞれの配合成分を、30℃下で双碗型ニーダーを用いて混練し、不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。

実施例1～8で使用したレジンIは、フマル酸／プロピレングリコール／水素化ビスフェノールAを100モル／80モル／20モルの割合で重縮合させて得られた不飽和ポリエステル樹脂60質量%と、架橋剤としてのスチレンモノマー40質量%とを含むもの

である。

実施例9ー23及び26ー27で使用したレジンIIは、フマル酸／プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／水素化ビスフェノールAを100モル／35モル／45モル／20モルの割合で重縮合させて得られた不飽和ポリエステル樹脂70質量%と、架橋剤としてのスチレンモノマー30質量%とを含むものである。

実施例24で使用したレジンIIIは、フマル酸／プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／水素化ビスフェノールAを100モル／25モル／60モル／15モルの割合で重縮合させて得られた不飽和ポリエステル樹脂70質量%と、架橋剤としてのスチレンモノマー30質量%とを含むものである。

[0041] 実施例25で使用したレジンIVは、フマル酸／プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／水素化ビスフェノールAを100モル／50モル／25モル／25モルの割合で重縮合させて得られた不飽和ポリエステル樹脂70質量%と、架橋剤としてのスチレンモノマー30質量%とを含むものである。

実施例28で使用したレジンVは、フマル酸／プロピレングリコール／ネオペンチルグリコール／水素化ビスフェノールAを100モル／35モル／45モル／20モルの割合で重縮合させて得られた不飽和ポリエステル樹脂80質量%と、架橋剤としてのスチレンモノマー20質量%とを含むものである。

実施例29で使用したレジンVIは、無水マレイン酸／プロピレングリコールを100モル／100モルの割合で重縮合させて得られた不飽和ポリエステル樹脂70質量%と、架橋剤としてのスチレンモノマー30質量%とを含むものである。

これら組成物について成形収縮率、線膨張係数、バーコル硬度、比重、耐熱性、機械的強度、成形性、表面平滑性、製造可否の評価を行った。試験、評価の方法は次の通りである。

[0042] (1)成形収縮率

JIS K6911 5. 7に規定される収縮円盤を、成形温度150℃、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形を行い、JIS K6911 5. 7に基づいて成形収縮率を算出した。

[0043] (2)線膨張係数

JIS K6911 5. 17に規定される曲げ強さ及び曲げ弾性率試験片を、成形温度150℃、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形を行い、4×4×20mmの試験片を切り出して、株式会社リガク製サーモプラスTMA8310を用いて、2℃/minの昇温速度、40℃～80℃の測定温度で昇温速度線膨張係数を測定した。

(3) 180℃熱時のバーコル硬度

JIS K6911に規定される収縮円盤を、成形温度150℃、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形を行って試験片とした。熱風循環乾燥機180℃雰囲気下に前記試験片を30分間放置し、取り出した直後にBARBAER-COLMAN COMPANY社製バーコル硬度計GYZJ934-1にて熱時のバーコル硬度を測定した。

[0044] (4) 比重

1) 圧縮成形物の比重

成形温度150℃、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形によりJIS K6911に規定される収縮円盤を成形、試験片を切り出し、JIS K6911に基づいて比重を測定した。

2) 射出成形物の比重

第1図及び第2図に示すような、テストボックス(360×120×25mm、壁の厚み:長辺側4mm、短辺側5mm、底面3mm)において、成形温度160℃、射出圧力30MPa、成形時間2分で新潟鉄工所製射出成形機NNT250PSCH 7000を用いて射出成形を行なった。得られたテストボックス成形物のゲート部(ゲート側)及び最終充填部(反ゲート側)試験片を切り出し、JIS K6911に基づいて比重を測定した。

[0045] (5) 耐熱性(加熱後の外観)

JIS K6911に規定される加熱後の外観測定用円盤を成形温度150℃、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形を行い、JIS K6911加熱後の外観試験に基づいて180℃での外観変化評価を行なった。評価方法は、表中の記号として、○:変化なし、△:フクレ発生、×:クラック発生、で行った。

[0046] (6) 機械的強度

JIS K6911に規定される曲げ強さ及び曲げ弾性率試験片を、成形温度150℃、成形圧力10MPa、成形時間3分で圧縮成形を行い、JIS K6911に基づいて曲げ強さ

及び曲げ弾性率を測定した。

[0047] (7) 成形性

第1図及び第2図に示すような、テストボックス(360×120×25mm、壁の厚み:長辺側4mm、短辺側5mm、底面3mm)を、成形温度160℃、射出圧力30MPa、成形時間2分で新潟鉄工所製射出成形機NNT250PSCH 7000を用いて射出成形を行い、充填性を目視で評価した。評価方法は、表中の記号として、◎:非常に良好、○:良好、△:やや劣る、×:不良、で行った。

[0048] (8) 表面平滑性

1) 表面外観

第1図及び第2図に示すような、テストボックス(360×120×25mm、壁の厚み:長辺側4mm、短辺側5mm、底面3mm)を、成形温度160℃、射出圧力30MPa、成形時間2分で新潟鉄工所製射出成形機NNT250PSCH 7000を用いて射出成形を行い、表面外観を目視で評価した。評価方法は、表中の記号として、◎:非常に良好、○:良好、△:やや劣る、×:不良、で行った。

2) レベリング

第1図及び第2図に示すような、テストボックス(360×120×25mm、壁の厚み:長辺側4mm、短辺側5mm、底面3mm)を、成形温度160℃、射出圧力30MPa、成形時間2分で新潟鉄工所製射出成形機NNT250PSCH 7000を用いて射出成形を行い、BYK Gardner社製ウェーブスキャンDOIを用いて長波長(Long Wave)、短波長(Short Wave)の測定を行ないレベリングを評価した。長波長10以下、短波長20以下で良好なレベリング評価として行った。

3) 光沢度

第1図及び第2図に示すような、テストボックス(360×120×25mm、壁の厚み:長辺側4mm、短辺側5mm、底面3mm)を、成形温度160℃、射出圧力30MPa、成形時間2分で新潟鉄工所製射出成形機NNT250PSCH 7000を用いて射出成形を行い、日本電色工業株式会社製HANDY GLOSSMETER PG-1Mを用い、JIS・Z8741鏡面光沢度測定方法3に基づいて光沢度を測定した。

[0049] (9) 塗装性

JIS K5400 8. 5項の付着性に規定される碁盤目試験(切り傷間隔:1mm)を上記(4)でを使用したテストボックス成形品を用いて行い、JIS K5400 8. 5項の付着性(表18)に規定される評価点数で評価した。

これらの測定評価の結果を第1〜4表に示した。

[0050] [表1]

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
レジ1 (スチレンモノマー40質量%含有)	55	55	55	55	55	55	55	55
ポリスチレン40wt%溶液 ¹⁾	75	75	75	75	75	75	75	75
ターピルパーオキシベンゾエート	3	3	3	3	3	3	3	3
炭酸カルシウム (平均粒子径1.8μm)	70	210	40	70	70	---	---	---
炭酸カルシウム (平均粒子径0.7μm)	---	---	---	---	---	70	---	---
炭酸カルシウム (平均粒子径15.0μm)	---	---	---	---	---	---	70	---
炭酸カルシウム (平均粒子径25μm)	---	---	---	---	---	---	---	70
ガラスバールン	30	90	150	---	---	30	30	30
(耐圧強度 $2200 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.45)								
ガラスバールン	---	---	---	30	---	---	---	---
(耐圧強度 $2200 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.30)								
ガラスバールン	---	---	---	---	30	---	---	---
(耐圧強度 $2200 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.60)								
ステアリン酸亜鉛	8	8	8	8	8	8	8	8
ガラスチップ (6.0mm)	60	60	60	60	60	60	70	70
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2
成形収縮率 (%)	0.02	-0.03	0.01	0.01	-0.02	0	0	0.01
線膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	1.7	1.4	1.6	1.8	1.7	1.5	2	2
180°C熱時のバーコル硬度	11	12	10	10	13	13	10	10
圧縮成形物比重	1.2	1.18	0.8	1.1	1.3	1.22	1.22	1.21
ゲート側	1.4	1.35	1.01	1.29	1.48	1.42	1.38	1.43
反ゲート側	1.4	1.34	1.01	1.28	1.49	1.42	1.38	1.42
面熱性 (加熱後の外観) ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	○
機械的強度	130	125	110	126	133	135	121	80
曲げ強さ (MPa)	10	11	9	10	11	12	10	9
曲げ弾性率 (GPa)	◎	◎	○	○	◎	◎	○	△
成形性 ³⁾	◎	◎	○	○	◎	◎	○	△
表面外観 ³⁾	◎	◎	○	○	◎	◎	○	△
レベリング	4.2	4.5	7	4	6.1	3.8	7.5	5.1
最波長	13.7	14	14.9	12.9	15.8	13	16	28.4
短波長	89	89	84	90	85	90	84	78
光沢度 (%)	可	可	可	可	可	可	可	可
製造可否	可	可	可	可	可	可	可	可

1) スチレン含有量: 60wt%

2) 記号の意味は次の通り ○: 変化なし △: フック発生 ×: クラック発生

3) 記号の意味は次の通り ◎: 非常に良好 ○: 良好 △: やや劣る ×: 不良

第2表

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
レジニII (スチレンモノマー30質量%含有)	71.5	71.5	71.5	71.5	93	43	71.5	71.5	71.5
ポリスチレン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
スチレンモノマー	26	23.5	18.5	16	5.3	39.5	23.5	23.5	23.5
ジアリルフタレートモノマー	2.5	5	10	12.5	1.7	17.5	---	5	5
ジアリルフタレートポリマー	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ト-ブチルパーオキシベンゾエート	3	3	3	3	3	3	3	3	3
炭酸カルシウム (平均粒子径1.8 μ m)	70	70	70	70	70	70	70	70	200
ガラスパール	30	30	30	30	30	30	30	30	85
(耐圧強度 2200×10^4 N/m ² , 真比重0.45)									
ステアリン酸亜鉛	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ガラスチャップ (6.0mm)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(A) / (B)	5/95	10/90	20/80	25/75	5/95	25/75	10/90	10/90	10/90
不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対する架橋剤 (A) + (B) の質量部数	50	50	50	50	35	70	50	50	50
成形収縮率 (%)	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	-0.03
線膨張係数 ($\times 10^{-5}$ /K)	1.7	1.7	1.6	1.8	1.7	1.8	1.9	1.7	1.4
180℃熱時のバール硬度	11	11	11	11	11	11	10	11	12
圧縮成形品比重	1.2	1.21	1.2	1.21	1.2	1.22	1.22	1.2	1.18
ゲート側	1.4	1.39	1.41	1.39	1.38	1.41	1.38	1.4	1.35
射出成形品比重	1.4	1.39	1.41	1.38	1.39	1.4	1.39	1.4	1.34
反ゲート側	1.4	1.39	1.41	1.38	1.39	1.4	1.39	1.4	1.34
耐熱性 (加熱後の外観) ¹⁾	○	○	○	○	○	○	○	○	○
機械的強度	130	135	130	136	133	135	131	130	125
曲げ強度 (MPa)	10	11	10	10	11	11	10	10	11
曲げ弾性率 (GPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
成形性 ²⁾	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
表面外観 ²⁾	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
レベリング	4.2	4.5	4.5	4.2	4.4	7.1	4.5	4.2	4.5
長波長	13.7	14	14.9	12.9	15.8	18	16	13.7	14
短波長	89	89	84	90	85	81	84	89	89
光沢度 (%)	8	9	9	10	7	10	9	9	9
塗装性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評価点数	可	可	可	可	可	可	可	可	可
判定 ³⁾	可	可	可	可	可	可	可	可	可
製造可否	可	可	可	可	可	可	可	可	可

- 1) 記号の意味は以下の通り ○: 変化なし △: フクレ発生 ×: クラック発生
 2) 記号の意味は以下の通り ◎: 非常に良好 ○: 良好 △: やや劣る ×: 不良
 3) 記号の意味は以下の通り ◎: 9以上 ○: 8~7 △: 6~5 ×: 4以下

[0052] [表3]

第3表

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
レジンII (スチレンモノマー-30質量%含有)	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	---
レジンIII (スチレンモノマー-30質量%含有)	---	---	---	---	---	---	---	---
レジンIV (スチレンモノマー-30質量%含有)	---	---	---	---	---	---	---	---
ポリスチレン	30	30	30	30	30	30	30	71.5
スチレンモノマー	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	30
ジアリルフタレートモノマー	5	5	5	5	5	5	5	23.5
t-ブチルパーオキシベンゾエート	3	3	3	3	3	3	3	5
炭酸カルシウム (平均粒子径1.8 μ m)	40	70	70	70	70	70	70	3
炭酸カルシウム (平均粒子径0.7 μ m)	---	---	---	---	---	---	---	70
炭酸カルシウム (平均粒子径15.0 μ m)	---	---	---	---	---	---	---	---
ガラスバルーン	150	---	---	30	30	30	30	---
(耐圧強度 2200×10^4 N/m ² , 真比重0.45)								
ガラスバルーン	---	30	---	---	---	---	---	30
(耐圧強度 2200×10^4 N/m ² , 真比重0.30)								
ガラスバルーン	---	---	30	---	---	---	---	---
(耐圧強度 2200×10^4 N/m ² , 真比重0.60)								
ステアリン酸亜鉛	8	8	8	8	8	8	8	8
ガラスチャップ (6.0 mm)	60	60	60	60	70	60	60	60
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2
(A) / (B)	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90
不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対する架橋剤 ((A) + (B)) の質量部数	50	50	50	50	50	50	50	50
成形収縮率 (%)	0.01	0.01	-0.02	0	0	0.02	0.03	0.01
線膨張係数 ($\times 10^{-5}/K$)	1.6	1.8	1.7	1.5	2	1.8	1.7	1.7
180°C熱時のバーコル硬度	12	11	11	11	11	11	11	11
圧縮成形品比重	0.8	1.1	1.3	1.22	1.22	1.2	1.19	1.19
ゲート側	1.01	1.29	1.48	1.42	1.38	1.4	1.37	1.38
反ゲート側	1.01	1.28	1.49	1.42	1.38	1.4	1.39	1.38
耐熱性 (加熱後の外観) ¹⁾	○	○	○	○	○	○	○	○
機械的強度	110	126	133	135	121	130	135	130
曲げ強度 (MPa)	9	10	11	12	10	10	11	10
曲げ弾性率 (GPa)	○	○	○	○	○	○	○	○
成形性 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	○
表面外観 ²⁾	○	○	○	○	○	○	○	○
レベリング	7	4	6.1	3.8	7.5	4.2	4.5	4.2
厚波長	14.9	12.9	15.8	13	16	13.7	14	14.3
短波長	84	90	85	90	84	89	89	84
光沢度 (%)	9	9	9	9	9	9	9	9
塗装性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評価点数 ³⁾	可	可	可	可	可	可	可	可
製造可否	可	可	可	可	可	可	可	可

- 1) 記号の意味は以下の通り ○: 硬化なし △: フクレ発生 x: クラック発生
 2) 記号の意味は以下の通り ◎: 非常に良好 ○: 良好 △: やや劣る x: 不良
 3) 記号の意味は以下の通り ◎: 9以上 ○: 8~7 △: 6~5 x: 4以下

[0053] [表4]

第4表

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
レジンII (スチレンモノマー-30質量%含有)	71.5	71.5	---	---
レジンV (スチレンモノマー-20質量%含有)	---	---	94	---
レジンVI (スチレンモノマー-30質量%含有)	---	---	---	71.5
ポリスチレン	30	30	30	30
スチレンモノマー	28.5	13.5	4.7	23.5
ジアリルフタレートモノマー	---	15	1.3	5
タープチルパーオキシベンゾエート	3	3	3	3
炭酸カルシウム (平均粒子径1.8 μ m)	70	70	70	70
炭酸カルシウム (平均粒子径0.2 μ m)	---	---	---	---
ガラスハルーン	30	30	30	30
(耐圧強度 2200×10^4 N/m ² , 真比重0.45)	---	---	---	---
ガラスハルーン	---	---	---	---
(耐圧強度 1600×10^4 N/m ² , 真比重0.45)	---	---	---	---
ステアリン酸亜鉛	8	8	8	8
ガラスチョップ (6.0mm)	60	60	60	60
カーボンブラック	2	2	2	2
(A) / (B)	0/100	30/70	5/95	10/90
不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対する架橋剤((A)+(B))の質量部数	50	50	25	50
成形収縮率(%)	0.02	0.02	0.05	0.01
線膨張係数($\times 10^{-5}/K$)	1.7	1.7	1.7	1.3
180℃熱時のバーコル硬度	11	10	10	11
圧縮成形品比重	1.2	1.2	1.21	1.2
射出成形品比重	1.4	1.41	1.51	1.41
ゲート側	1.41	1.41	1.5	1.41
反ゲート側	---	---	---	---
耐熱性(加熱後の外觀) ¹⁾	O	Δ	Δ	O
機械的強度	135	125	123	135
[曲げ強度 (MPa)]	---	---	---	---
[曲げ弾性率 (GPa)]	10	9	11	10
成形性 ²⁾	\odot	Δ	Δ	Δ
表面外観 ²⁾	\odot	Δ	Δ	Δ
レベリング	4.5	10.2	11.8	10.1
長波長	---	---	---	---
短波長	13.8	19.5	25	19.9
光沢度(%)	88	73	74	73
塗装性	5	9	6	9
評価点数	Δ	\odot	Δ	\odot
判定 ³⁾	可	可	可	可
製造可否	可	可	可	可

1) 記号の意味は以下の通り O:変化なし Δ :ブクレ発生 x:クラック発生
 2) 記号の意味は以下の通り \odot :非常に良好 O:良好 Δ :やや劣る x:不良
 3) 記号の意味は以下の通り \odot :9以上 O:8~7 Δ :6~5 x:4以下

[0054] これら第1〜4表に示した通り、いずれの実施例においても、製造時、成形時における中空フィラーの破壊が極めて少なく、安定して1.6以下の成形物比重で、しかも成形物の部位におけるバラツキもほとんどない。また、優れた耐熱性、表面平滑性を有し、かつ優れた寸法精度、機械的特性、成形性を有する成形物が得られた。さらに、架橋剤として、ジアリルフタレートのモノマー又はプレポリマー(A)と、ジアリルフタレートモノマー以外のラジカル重合性不飽和単量体(B)とを用いた実施例では、優れた塗装性を有する成形物が得られた。

加えて、平均粒子径15.0 μ m以下の無機充填材を用いた場合には、機械的強度、成形性、表面外観が著しく向上した。また、圧縮成形物比重及び射出成形物比重

のいずれも1.00～1.60の範囲内にある場合には、機械的強度において特に優れていた。

[0055] 一方、比較例1～18については、実施例1～29と同様にして、第5～6表に示す配合組成でそれぞれの配合成分を、双碗型ニーダーを用いて混練し、不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。

これら組成物について、実施例と同様に成形収縮率、線膨張係数、バーコル硬度、比重、耐熱性、機械的強度、成形性、表面平滑性、製造可否の評価を行った。

これらの測定評価の結果を第5～6表に示した。

[0056] [表5]

第5表

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
レジン1 (スチレンモノマー40質量%含有)	55	55	55	55	55	55	55	55	55
ポリスチレン40wt%溶液 ¹⁾	75	75	75	75	75	75	75	75	75
ターピタルパーオキシベンゾエート	3	3	3	3	3	3	3	3	3
炭酸カルシウム (平均粒子径1.8 μ m)	40	40	70	200	250	20	70	70	---
炭酸カルシウム (平均粒子径0.2 μ m)	---	---	---	---	---	---	---	---	70
ガラスバールン	200	250	15	30	150	80	---	---	30
(耐圧強度 $2200 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.45)									
ガラスバールン	---	---	---	---	---	---	30	60	---
(耐圧強度 $1600 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.45)									
ステアリン酸亜鉛	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ガラスチャップ (6.0mm)	60	60	60	60	60	60	60	60	70
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2
成形収縮率 (%)	0.04	---	-0.02	0	---	0.03	0	0	---
線膨張係数 ($\times 10^{-5}/\text{K}$)	1.6	---	1.9	2	---	2.5	2.7	2.6	---
180°C熱時のバーコル硬度	8	---	11	15	---	3	7	2	---
圧縮成形物比重	0.82	---	1.4	1.51	---	0.9	1.55	1.28	---
射出成形物比重	1	---	1.65	1.7	---	1.67	1.41	1.15	---
反ゲート側	0.91	---	1.64	1.7	---	1.58	1.5	1.1	---
ゲート側	△	---	○	○	---	△	△、×	△、×	---
耐熱性 (加熱後の外観) ²⁾	50	---	130	135	---	125	75	70	---
機械的強度	7	---	12	12	---	9	6	7	---
曲げ強さ (MPa)	×	---	◎	◎	---	×	◎	△	---
曲げ弾性率 (GPa)	×	---	◎	◎	---	×	◎	△	---
成形性 ³⁾	×	---	◎	◎	---	×	◎	△	---
表面外観 ³⁾	×	---	◎	◎	---	×	◎	△	---
レベリング	11	---	4.5	4	---	9.7	11.1	10.5	---
長波長	25	---	13.1	12.7	---	13.6	25.3	33	---
短波長	70	---	88	88	---	73	89	81	---
光沢度 (%)	可	否	可	可	否	可	可	可	否
製造可否	可	否	可	可	否	可	可	可	否

1) スチレン含有量: 60wt%

2) 記号の意味は次の通り

3) 記号の意味は次の通り

○: 変化なし

◎: 非常に良好

△: フック発生

○: 良好

×: クラック発生

△: やや劣る

×: 不良

第6表

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
レジンII (スチレンモノマー30質量%含有)	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5
ポリスチレン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
スチレンモノマー	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5	23.5
ジアリルフタレートモノマー	5	5	5	5	5	5	5	5	5
t-ブチルパーオキシベンゾエート	3	3	3	3	3	3	3	3	3
炭酸カルシウム (平均粒子径1.8 μ m)	40	40	70	200	250	20	70	70	---
炭酸カルシウム (平均粒子径0.2 μ m)	---	---	---	---	---	---	---	---	70
ガラスバルーン	200	250	15	30	150	80	---	---	30
(耐圧強度 $2200 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.45)									
ガラスバルーン	---	---	---	---	---	---	30	60	---
(耐圧強度 $1600 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, 真比重0.45)									
ステアリン酸亜鉛	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ガラスチップ (6.0mm)	60	60	60	60	60	60	60	60	70
カーボンブラック	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(A) / (B)	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90
不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対する架橋剤 ((A) + (B)) の質量部数	50	50	50	50	50	50	50	50	50
成形収縮率 (%)	0.03	---	-0.02	0	---	0.03	0	0	---
線膨張係数 ($\times 10^{-5} / \text{K}$)	2.5	---	1.9	2	---	2.5	2.7	2.6	---
180℃熱時のバーコル硬度	8	---	10	14	---	5	5	5	---
圧縮成形品比重	0.9	---	1.4	1.51	---	0.9	1.55	1.28	---
ゲート側	1.67	---	1.65	1.7	---	1.15	1.67	1.41	---
射出成形品比重	1.58	---	1.64	1.7	---	1.1	1.58	1.5	---
反ゲート側	Δ	---	○	○	---	Δ	Δ、x	Δ、x	---
面熱性 (加熱後の外観) ¹⁾	125	---	130	135	---	70	125	75	---
曲げ強度 (MPa)	9	---	12	12	---	7	9	6	---
曲げ弾性率 (GPa)	x	---	◎	◎	---	x	◎	Δ	---
成形性 ²⁾	x	---	◎	◎	---	x	◎	Δ	---
表面外観 ²⁾	x	---	◎	◎	---	x	◎	Δ	---
レベリング	9.7	---	4.5	4	---	10.5	9.7	11.1	---
長波長	13.6	---	13.1	12.7	---	33	13.6	25.3	---
短波長	73	---	88	88	---	73	89	81	---
光沢度 (%)	9	---	9	9	---	9	9	9	---
塗装性 評価点数 ³⁾	◎	---	◎	◎	---	◎	◎	◎	---
判定	可	否	可	可	否	可	可	可	否
製造可否	可	否	可	可	否	可	可	可	否

- 1) 記号の意味は以下の通り
 2) 記号の意味は以下の通り
 3) 記号の意味は以下の通り
- : 変化なし
 ◎: 非常に良好
 ◎: 9以上
 Δ: フクレ発生
 Δ: 良好
 Δ: 8~7
 x: クラック発生
 x: やや劣る
 Δ: 6~5
 x: 4以下

[0058] 第5〜6表から明らかなように、無機充填材の配合量、中空フィラーの配合量、無機

充填材と中空フィラーの添加質量比率が上記の特定範囲を外れ、中空フィラー量が多く添加された不飽和ポリエステル樹脂組成物では、耐熱性、表面平滑性、機械的強度、成形性、成形物外観の著しく低下するか、製造ができない。逆に不足した場合は成形物比重において満足したものが得られなかった。また、同様に上記特定範囲を外れ、無機充填材の添加量が多く添加された不飽和ポリエステル樹脂組成物は成形物比重において満足したものが得られず、逆に不足した場合は機械的強度、成形性、成形物外観が著しく低下した。

[0059] また中空フィラーの耐圧強度が上記特定値に満たない不飽和ポリエステル樹脂組成物では、製造時や成形時に中空フィラーが破壊されて成形物比重が大きく、また耐熱性が低下する。中空フィラーの配合量を増量した不飽和ポリエステル樹脂組成物では耐熱性、表面平滑性、機械的強度、成形性において満足したものが得られなかった。

一方、無機充填材の平均粒子径が上記の特定値未満である不飽和ポリエステル樹脂組成物では、材料粘度が高くなり製造ができなかった。

さらに、圧縮成形物比重、バーコル硬度が所定範囲を逸脱するものでは、耐熱性に劣ることも明らかであった。

[0060] 従って、本発明による無機充填材と中空フィラーを含むことを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂組成物から得られた成形物は、従来のものとは異なり、バランスがよく且つ低い比重と優れた耐熱性、表面平滑性、機械的特性、成形性等の成形物物性を有することが明らかである。また、架橋剤として、ジアリルフタレートモノマー又はプレポリマーと、ジアリルフタレートモノマー以外のラジカル重合性不飽和単量体とを用いた不飽和ポリエステル樹脂組成物から得られた成形物は、さらに優れた塗装性を有することが明らかであった。

これにより、本不飽和ポリエステル樹脂組成物から得られる本発明の成形物は、自動車用ヘッドランプなど、高い耐熱性、表面平滑性及び機械的特性が要求されるランプリフレクター分野に極めて有用であり、広範囲に利用することができる。

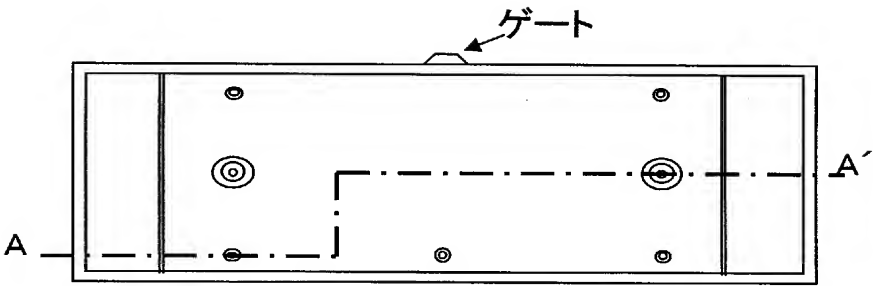
請求の範囲

- [1] 不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤100質量部に対して、少なくとも $0.5\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する無機充填材40〜210質量部と、少なくとも $2100\times 10^4\text{N}/\text{m}^2$ の耐圧強度を有する中空フィラー30〜160質量部とを、無機充填材：中空フィラー＝2：8〜8：2の範囲の添加質量比率で含むことを特徴とするランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [2] 前記不飽和ポリエステル樹脂及び前記架橋剤100質量部に対して、前記架橋剤を35〜75質量部含み、且つ前記架橋剤がジアリルフタレートのモノマー又はプレポリマー(A)と、ジアリルフタレートモノマー以外の架橋剤(B)とを、(A)：(B)＝5：95〜25：75の範囲の質量比率で含むことを特徴とする請求項1に記載のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [3] 前記不飽和ポリエステル樹脂が、フマル酸及び無水マレイン酸からなる群から選択される少なくとも1つの不飽和多塩基酸100モルに対して、20〜50モルのプロピレングリコールと、25〜65モルのネオペンチルグリコールと、15〜25モルのビスフェノールA又は水素化ビスフェノールAとを、その合計が100モルとなる割合で重縮合させて得られることを特徴とする請求項1又は2に記載のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [4] 前記無機充填材が、 $15\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか一項に記載のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [5] 前記中空フィラーが、さらに真比重0.3〜0.7の範囲にあることを特徴とする請求項1〜4のいずれか一項に記載のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [6] 前記樹脂組成物の成形物が、 $-0.15\sim+0.05\%$ の成形収縮率、 $1.0\sim 2.5\times 10^{-5}/\text{K}$ の線膨張係数、5〜25の 180°C 熱時のバーコル硬度及び1.00〜1.60の成形物比重を有することを特徴とする請求項1〜5のいずれか一項に記載のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物。
- [7] 前記樹脂組成物の成形物が、5〜20のレベリングを有することを特徴とする請求項

1〜6のいずれか一項に記載のランプリフレクター用不飽和ポリエステル樹脂組成物
。

- [8] 請求項1〜7のいずれか一項に記載のランプリフレクター用低比重不飽和ポリエステル樹脂組成物を成形することによって得られた成形物。
- [9] 前記成形物が、 $-0.15 \sim +0.05\%$ の成形収縮率、 $1.0 \sim 2.5 \times 10^{-5}/K$ の線膨張係数、5〜25の180℃熱時のバーコル硬度及び1.00〜1.60の成形物比重を有することを特徴とする請求項8に記載の成形物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L67/06, C08G63/547, C08F283/01, C08K7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F283/01, C08G63/00-63/91, C08L67/06-67/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-261954 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0007] to [0011], [0014] (Family: none)	1-9
A	JP 5-247333 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0002] (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. C17 C08L 67/06、C08G 63/547、C08F283/01、C08K 7/24		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. C17 C08F283/01、C08G 63/00- 63/91、C08L 67/06- 67/07		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2005年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-261954 A (昭和高分子株式会社) 2001.09.26、【請求項1】、【請求項2】、段落【0007】-【0011】、【0014】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-247333 A (昭和高分子株式会社) 1993.09.24、【請求項1】、段落【0001】、【0002】 (ファミリーなし)	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.03.2005	国際調査報告の発送日 12.04.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		